

公開特許公報



特許願

昭和 49 年 6 月 27 日
特許庁長官 黄 廣 長 殿1. 発明の名称
流動性粉末状ゴム・充填剤コンパウンドの製造方法2. 発明者
住 所 ドイツ連邦共和国マール・ランゲヘンゲ 151
氏 名 ゲルハルト・ベルク (ほか1名)3. 特許出願人
住 所 ドイツ連邦共和国マール・クライス・レツクリングハウゼン (寄地なし)
名 称 ヘミフジ・ヴエルケ・ヒニールス・アクチエンゼルシヤ
代表者 ギュンター・ハッセンベルク
同 期 ホルクス・ヒュンケル
部 局 ドイツ連邦共和国
4. 代 理 人 〒 100住 所 京都府千代田区丸の内3丁目3番1号
新東京ビルディング 8階 (03) 5631-5631
氏 名 (03) 5631-5631

⑪特開昭 50-43144

⑬公開日 昭50(1975) 4. 18

⑭特願昭 49-73757

⑮出願日 昭49(1974) 6. 27

審査請求 未請求 (全9頁)

府内整理番号 6692 48
6023 48 6843 48
6692 48 6843 48⑯日本分類 ⑯Int.C12:
25(0)B21I C08L 9/00
25(0)C11I.21I C08L 9/06
25(0)A21I.2 C08L 23/16
25(0)A22I.1 C08K 3/04
25(0)A22I.17 C08K 5/01
C08J 3/16

明細書

1. 発明の名称

流動性粉末状ゴム・充填剤コンパウンドの製造方法

2. 特許請求の範囲

結合により油状可塑剤を含有する高粘度ゴム基液、乳化剤を含有する水中に乳化し、該水エマルジョンを、場合により油状可塑剤を含有する固体充填剤との混台して安定な形成可能な混合液となし、この安定な混合液を、場合によりアルカリ硅酸塩溶液を添加した酸性の水中へ投入し、その場合全工程中 pH 値を 0.1 ~ 7 の間であるようにし、沈澱せる、微粒状のゴムコンパウンドをゴム溶剤の同時に除去の下に水と分離し、かつゴムコンパウンドを乾燥することにより流動性粉末状の、場合により油状可塑剤を含有するゴム・充填剤コンパウンドを製造するに当たり、乳化剤を含有する水に、場合により油状可塑剤を含有するゴム溶液を混入する前、またはその後に、電解質高分子水

溶性コロイドを添加し、こうして得られた混合液の pH 値を 7 ~ 14、有利に 10 ~ 13 に調査することを特徴とする流動性粉末状ゴム・充填剤コンパウンドの製造方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、場合により油状可塑剤 (Weichmacheröl) を含有する高粘度ゴム溶液を、乳化剤および前述の乳化剤を含有する水に乳化し、該水エマルジョンを、場合により油状可塑剤を含有する固体充填剤と混台して、安定な形成可能な混合液となし、該安定な混合液を、場合によりアルカリ硅酸塩溶液を添加した酸性の水中へ投入し、その場合全工程中 pH 値は 0.1 ~ 7 の間であるようにし、沈澱せる、微粒状ゴムコンパウンドをゴム溶剤の同時に除去の下に水と分離し、ゴムコンパウンドを乾燥することによつて流動性粉末状の、場合により油状可塑剤を含有するゴム・充填剤コンパウンドを製造する方法に属する。

ゴム溶液および充填剤、有利にカーボンプラ

シクから、流動性粉末状の、場合により油状可塑剤を含有するゴム・光沢剤コンパウンドを製造するために、過去において既に若干の適当な方法が提案された(西ドイツ特許出願
P 2 2 1 4 1 2 1, 5号およびP 2 3 2 4 0 0 9, 7号)。これによれば、第1工程において、場合により油状可塑剤を含有する濃度約10%のゴム溶剤を乳化剤、有効アルキルアミン・アルコキシレートの存在において水中に乳化する。第2工程において、場合により油状可塑剤を含有する光沢剤と、場合により乳化剤、有効アルキルアミン・アルコキシレートの存在において水中に分散させる。第3工程において、2つの分散系を相互に混合する。最後に、該混合液を第4工程において、場合によりアルカリ性塩基を含有する酸性の熱水中に投入し、その場合ゴム・光沢剤コンパウンドは、ゴム溶剤の同時に磨き去りに粉粒状で生成する。収穫せるコンパウンドを水と分離しつつ乾燥することにより、場合により油状可塑剤を含有する流動性の粉末

状ゴム・光沢剤コンパウンドが得られる。

ゴム溶剤は自体公知の万能で、常用の溶剤重量により、すなわち一定圧力、有効濃度常ににおいて、かつせまい温度範囲内で、例えばチタングラムまたはリチウム触媒の存在において、ベンゼン、ヘキサン、ヘブタンのような溶剤の使用下に製造されるが、その場合固体含量6~12%が得られる。このような溶液は重合実際に生じる状態で直ちに提案された方法で処理してエマルジョンにことができる。有効なゴムとしてはB.P.M.およびB.P.D.M.、ブタジエンのリチウム触媒系ホモ重合体、並びにビニル基成分8~50%の、ブタジエンとスチロールとのリチウム触媒系共重合体が適している。この提案の方法の多くは有効な実施形態によれば、ブタジエンを、一方でリチウム有機化合物および油方でルイス塩基より成る触媒系の存在において断熱重合することにより得られ、かつビニル基成分25~50%を有するポリブタジエンより成るようなゴムが使用される(西ドイツ

特許出願P 2 2 6 0 3 4 0, 3号およびP 2 3 2 4 0 0 9, 7号)。

断熱重合法により得られたポリブタジエン溶度は25%までの固体含量を有することができるが、その場合溶度は40000cPに達する。このような溶度は、從米公知のないことは提案された乳化条件下では安定な水エマルジョンにすることができない。それ故に、有機溶剤の導入により粘性・および固体含量を減少する油状工程を繰り返しなければならなかつた。この提案の方法に最も有利な値は固体含量10%および粘度200~500cPである。それ故によれば、経済上かつ実施技術上の理由から、リチウムの存在におけるブタジエンの断熱性アルセウムおよび共重合において生じる、多量の油状物質を含有する乳化溶剤は、重合において生じる形態で直ちに処理できることが非常に必要である。

もう1つの問題は、ゴム溶剤の水エマルジョンと光沢剤の分散系とより成り、これが普通

の場合には安定、貯蔵可能でかつ粘度性である混合液が、一定のゴム・、光沢剤・および油状可塑剤の組合せの場合、例えば油状可塑剤を含有するカーボンブラックより成る既定の分散液を使用する場合に、非常に減少する安定時間を持たるということである。これはしばしばわずか1分にすぎない。この安定性低下は分散系の混合液に直ちに起るクリーム状化(Verkremung)に伴われる。この場合粘度は著しく上昇しがつ並みおよび濃度が困難となる。殊に不適合な場合には、クリーム状化過程に引続いて分散系が破壊し、その場合にゴム溶剤が分離する。このような破壊された系は引続き経済的に処理して油状ゴムコンパウンドを得るために不適当である。たしかに安定性の低下は、適当な方法により混合工程と沈殿の間の時間差、この系が破壊する臨界時間を下げる程度に短かく選択することにより予防することができる。しかし既安定の系が生じうるという事実は、作業上のおよび生産技術上の観点から見れば極めて不十分である。

ナである。

本発明の方法の特徴は、前述せる欠点と難点とをできるだけ簡単かつ経済的な方法で回避することにある。

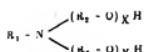
前述せる状態の、場合により油状可塑剤を含有するゴム・光硬化剤コンパウンドは、場合により油状可塑剤を含有する高粘度ゴム溶液を、乳化剤を含有する水性乳化液、試水エマルジョンを、場合により油状可塑剤を含有する固体充填剤の分散液と混合して安定な貯蔵可能な混合液となし、この安定な混合液を、場合によりアルカリ性酸塩液を添加した酸性の水へ流入し、その場合金属工程中pH値は0.1~7の間にあらかじめにし、分散せし、被細なゴムコンパウンドを、ゴム溶剤の同時除去下に水と分離し、ゴムコンパウンドを乾燥することにより製造する際に、乳化剤を含有する水性、場合により油状可塑剤を含有するゴム溶液を混入する前、その間または後で、電解質高分子水溶性コロイド、有利に高分子ナトリウムポリアクリレート

を添加し、こうして得られた混合液のpH値を7~14、有利に1.0~1.3に調整する場合に得られることが判明した。使用したコロイドの量は、乳化剤に対しても1~10重量%の間であつてよ。

これによれば、極めて簡単な方法で、例えばリチウムの存在におけるブタジエンの断熱聚合で生じるような、多量の固体成分を含有する高粘度のゴム溶液を直接に水で処理して安定な水エマルジョンにし、これを充填剤・分散液と合して安定で貯蔵可能な混合液を得ることができる。これによれば、この混合液の安定性は、ゴム・充填剤および油状可塑剤のような混合成分に影響されない。さらにこれによれば、驚異的に簡単な方法で前述の欠点を同時に除去することが可能である。それで2.6%までの固体含量および溶液粘度4.0~40000cPを有するゴム溶液を水エマルジョンに変えることができるだけでなく、該エマルジョンと充填剤・分散液との混合液を、長期間に亘る中間貯蔵が

可能でならない程度に安定化することもできる。この事実は、金属工程における障害により混合液を直ちに処理することができない場合に非常に重要である。

本発明による方法における乳化剤としては、
般式：



[式中R₁はC-原子数1~20、有利にC-原子数12~18を有するアルキル基およびアルケニル基、H₂およびUはエチレン基またはブロピレン基、およびXおよびYは1~80、有利に6~20の間の整数を表わす]のアルキルアミン-オキシアルキレートが適当である。

適当な化合物は、例えばラウリル-、ミリスチル-、セチル-ステアリル-およびオレイル-アミン-オキシエチレート、並びに例えばラクリルアミン-オキシブロピレートである。

乳化剤は、ゴム溶液に対し0.05~2.0重量

%、有利に0.2~1.0重量%の量で使用される。

使用する電解質高分子コロイドは、分子量100000~200000、有利に250000~150000を有する水溶性ナトリウムポリアクリレートである。

高分子ナトリウムポリアクリレートは、有利に1%水溶液として、ゴム溶液に対し0.001~0.5重量%、有利に0.005~0.1重量%の間の量で使用される。このナトリウムポリアクリレート溶液は、pH 5.0~6.0以上に粘度を有するゴム溶液を処理すべき場合に有利分散工程前に水に添加される。

本発明の方法の特徴的な実施形態において、ゴム溶液の粘度および充填剤含量が、高分子ナトリウムポリアクリレートで安定化することなく、乳化剤を含有する水を使用して安定なエマルジョンを得るために十分に低い場合には、高分子ナトリウムポリアクリレートはゴム溶液と水とにより成るエマルジョンに、乳化工程後でカーバ

ポンプラソク分散液と合する前にはじめて添加される。またあとで安定化されたエマルジョンも、カーボンブランク分散液と非常に安定で貯蔵可能な混合液を生じる。

本発明の方法では、有機溶剤耐性の多岐の公知ゴム型、例えば特定の1、2-位結合分を含有するポリブタジエン、アルケン共合体、B P M - ないしは B P D M 型および溶液中で製造せるブタジエンとステロールより成る共重合体が適当である。有利に、その分子量が広範囲に亘る重合体を使用することができる。溶液粘度〔 η 〕が 1.0 dl/g ～ 10 dl/g の間にある生成物は安全なく使用することができる。このゴム溶液は、自体公知の方法で、ベンタノン、ヘキサン、ヘブタンのような溶剤を使用し、例えばテグラー触媒またはリチウム触媒の存在における溶液重合法により製造される。

油防燃剤中で製造されかつ重合において相応する後処理後に生じる形態で直ちに使用できるよう重合体がすぐれていく。本発明方法の

範囲内では殊に、リチウム触媒の存在におけるブタジエンの重合またはブタジエンとステロールとの共重合により得られたようなゴムが適当である。この重合は、例えば米国特許第

2 9 7 5 1 6 0 号明細書、西ドイツ国特許公告公報第1 3 0 0 2 3 9 号および西ドイツ国特許公告公報第1 4 9 5 6 5 5 号に記載されているような公知の方法で行なわれる。この場合に得られる重合体はビニル基含分 $8 \sim 50\%$ を有する。

本発明の方法の株式有効な実施形態によれば、1万でリチウム-有機化合物と他方でルイス塩基とより成る触媒系の存在におけるブタジエンの断熱重合により得られ、かつビニル基含分 $25 \sim 50\%$ を有するポリブタジエンより成るようなゴムが使用される。ホモポリブタジエンと共に、ブタジエンと最高 60% 重量分のステロールとより成り、ブタジエン $8 \sim 30\%$ が1, 2-位結合化されている共重合体が好適である。この共重合は同様有利に断熱で行なわれる

。この場合1万では、ブタジエンと最高 60% のステロールとより成りかつその中に含有されたポリブタジエンがビニル基含分 $8 \sim 30\%$ を有するブロク共重合体が使用される。これには、他方では、ホモ共合体と同様に製造され、ブタジエンと最高 40% 重量分のステロールとより成りかつブタジエン $8 \sim 30\%$ が1, 2-位に結合されている統計的共重合体も有用である。

リチウム触媒の存在におけるブタジエンないしはブタジエン-ステロール混合物の重合により得られたゴムを例づれに、適当に製造された重合体の再溶解により得られるようなゴム溶液も使用することができる。

充填剤としては有効式、ゴム工業において常用のカーボンブランクが挙げられる。可能なものは、例えば S A F - 、 I S A F - 、 H A F - 、 F B F - カーボンブランクのようなあらゆる活性触カーボンブランクから M T - カーボンブランクに及ぶ。しかしながら、例えば高活性硅酸

のような白色充填剤を混入することもできる。あらゆる充填剤は、乳化剤不含有の水懸濁液または乳化剤含有の水分分散液として、ゴム溶液の水エマルジョンと、例えば $7 \sim 14$ 、有利に $10 \sim 13$ の間の pH 値で簡単に混ぜることにより混合される。乳化剤含有水分分散液のためには使用できる乳化剤は、有利にゴム溶液と水よりエマルジョンを製造する場合に使用されると同じアルキルアミン-オキシアルキレートである。使用すべきカーボンブランクの量は、ゴムに対し $1 \sim 500$ 重量分の間、有利に $40 \sim 150$ 重量分の間である。白色充填剤の量は、ゴムに対し $1 \sim 500$ 重量分、有利に $25 \sim 150$ 重量分の間である。カーボンブランクと白色充填剤との組合せも同様に可能である。

油状可塑剤としてはこれに常用の精油所製品が使用され、これは使用目的に従い株式芳香族系、ナフテン系ないしはパラフィン系炭化水素より成る。油状可塑剤の使用量は、ゴムに対し $1 \sim 100$ 重量分、有利に $30 \sim 60$ 重量分の

間である。

本発明より方法によれば、カーボンプラックまたは塗液のような充填剤を最適の分散度でかつほぼ任意の量でエマルジョン中に混入できるだけでなく、例えば老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、硫酸および加硫促進剤のような加硫に必要なすべての助剤を混入することができる。本発明による方法によれば、懸液可塑剤は2つの異なる方法でゴムコンパウンド中に混入することができる。その1つは油状可塑剤を水、高分子ナトリウムポリアクリレートおよび乳化剤により成る安定なエマルジョンの製造の前にゴム充填剤中に懸性混入することである。もう1つは、液状可塑剤をヘンゼルミキサー中に活性充填剤、ながんぐ活性カーボンプラックの表面へ施すことである。油状可塑剤を含有せる充填剤粉末を、水、乳化剤および充填剤により成る懸液または分散液の製造の際に方法に入れる。本発明方法における分散液は乳化剤により安定されているが、懸液は例えば乳化剤の

ような乳化助剤を含有せず、不安定であり、かつ静置時に程度の差こそあれ急速に固体物質と液体とに分離する。

本発明による方法はその経過が以下に記載せる種々の方法で実施される。

第1工程において、場合により油状可塑剤を含有し、その粘度が4.0~4000 cP でありかつその固体成分が5~25% であつてよいゴム溶液を、5~200°C、有利に15~100°Cの間の温度で、乳化剤および水酸化ナトリウムと共に少量の電解質高分子水溶性コロイド、有利に高分子ナトリウムポリアクリレートを含有する水中に乳化する。第2工程において、場合により油状可塑剤を含有する固体充填剤を水中に懸滴するか、または懸滴剤の存在において水中に分散する。第3工程において、この2工程の分散系を合して安定かつ貯蔵可能な混合液とする。この混合液中へ、その後処理前に、場合により加硫に必要なすべての固体助剤、例えば老化防止剤、酸化亜鉛、硫酸および加硫促進剤

を混入することができる。この方法で得られた、すべての助剤を含有する分散相を、場合によりアルカリ性懸液溶漿を添加した、pH 値が0.1~7の間、有利に1.0~3.5の間にある水中へ進続的に混入する。

次工程および溶剤の除去は、1工程で有利に、大気圧を下げるか、大気にあるかまたはこれを上昇する圧力において度控下に行なわれ、その場合温度はゴム溶剤と水との共沸点を上昇するようによく測定される。この場合、場合により油状可塑剤を含有するゴム・充填剤コンパウンドは、非常に懸液状で非粘着性の形で生成する。粒度およびゴム溶剤の除去後に懸粒状で生じるこれらのゴムコンパウンドから大部分の水を、例えば離心または懸滴により自体公知の方法に通じ、例えば離心装置、回転板状フィルタ、エンチエ、進心分離機で除去しつつ自体公知の方法で、例えばベルト乾燥器、ドラム乾燥器、高流動床、または噴霧乾燥装置、円板型乾燥機にて、有効に不斷の運動下で乾燥する。こうして

得られたゴム・充填剤コンパウンドは流動性かつ粉末状である。

本発明による方法により得られた、油状可塑剤を含有する流動性粉末状のゴム・充填剤コンパウンド、既にゴム・カーボンプラックコンパウンドは、油状可塑剤を含有する粉末状のゴムコンパウンドをエクストルーダー中、カレンダーで、自動的トランスクーラー成形並びに射出成形機中に直接に供給することにより多種多様のゴム成形体を製造する際に実際上非常に重要である。

ゴム加工業者において、これらの粉末状ゴムコンパウンドに特定の助剤を添加しなければならない場合は、この混和は極めて簡単な操作系、例えばレーディグミキサー、バーベンマイヤミキサーまたはヘンゼルミキサーを使用して可能である。そこで、必要に応じ種々の充填剤ないしは添加物を含有する粉末状ゴムコンパウンドは直接に常用のゴム加工の最終工程に、すなわち成形工程に、これまで必要とされた

種々の混合工程に対する重い機械を省略して使用することができる。この可塑剤含有粉末状ゴム・充填剤コンパウンドは、タイヤトレンドの調査において特別な利点を提供する。この場合公発明による粉末コノパウンドは、自動化せる運搬・、計量・および混合装置を使用するための有利な前提条件を提供し、それにより非連続作業の大規模な装置を、低減せる設備費、エネルギー費および人件費を有する連続工程に転換することが可能となる。

以下に本発明による方法を実施例につき詳説する。

例1

28.0 g の攪拌オートクレーブに、空気および混気を換気して過剰に過剰に、ヘキサン合計 110 g、ブタジエン 32.5 g およびエチレングリコールジメチルエーテル 6.5 g を満たす。反応容器を 71°C に加熱し、次いでローブテルリチウム 1.08 g を添加する。重合のはじまる間オートクレーブを加熱したり冷却したりせず、それに

よって断熱反応が経過する。5 分後に重合は完了し、圧力と温度は 15.5 atm および 17.9°C に上昇した。変換率は 100% である。溶液は固形ポリブタジエン含量 22.8 重量% を有する。圧力下にある熱ゴム溶液へ、ジ・第3ブチル-p-クレゾール 1.6 2.5 g を添加する。その後、溶液を 20°C に冷却する。溶液の粘度は 34000 cP である。このポリブタジエンは下記の分析データを有する：

ムーニー粘度 (ML-4)	7.2
グル含有率	3.1%
トランス-1,4 成分の含有率	4.0%
シス-1,4 成分の含有率	2.5%
ビニル基 (1,2-成分) の含有率	3.5%
こうして得られたポリブタジエン溶液 100 g を、"スプラトーン"型 (Typ "Suprasol") 乳化機を使用し、高分子ナトリウムポリアクリレート [商品名ブレクタス (PLEX) 5367P] 4.28 g およびラウリルアミノ-オキシエチレート (一般式において $X+Y=1.2$) 6.00 g	0.00

の存在において、水 100 g 中に混入乳化する。

安定な水エマルジョンの pH 値を弱性ソーダ溶液の添加により 1.20 に調節する。このエマルジョンへ、1.8 AF カーボンブラック [商品名"コラクス 6" (Corax)] 19.38 g の水懸濁液 19.02 g を攪拌混入する。得られた混合液を 1.2 時間の静置後、水 5.0 g、10% 硫酸 1.35 g および 2.6% ソーダ・水ガラス溶液 4.00 g の混合液を 9.0 ~ 9.5°C に加熱して成る水洗浴へ攪拌混入する。洗浴中の pH 値は 1.8 ~ 2.3 の間にある。溶剤ヘキサンを除去する間、ゴムコンパウンドが非常に細かい微粒子で分散する。粒径は 1.0 ~ 1.000 μ の間にある。ヘキサンを完全に除去した後、沈殿した生成物を吸引離別し、水で洗浄しつつ真空 $\pm 7.5^{\circ}\text{C}$ で乾燥する。流动性粉末状のゴム・カーボンブラックコンパウンドを得る。

例2

a) 28.0 g の攪拌オートクレーブに、空気を

および混気を換気して過剰に、ヘキサン合計 104 g、ブタジエン 22.88 g、ステロール 3.12 g およびエチレングリコールジメチルエーテル 2.6 g を満たす。反応容器を 74°C に加熱し、次いでローブテルリチウム 9.9 g を添加する。重合のはじまる間、オートクレーブを加熱したり冷却したりせず、それによつて断熱反応が経過する。6 分後に変換率は 100% になる。溶液の粘度は 15.4 cP、圧力は 10.3 atm である。圧力下にある熱ゴム溶液へ、ジ・第3ブチル-p-クレゾール 1.30 g を添加する。この後溶液を 20°C に冷却する。固体ブタジエン・ステロール共重合体の含量は 2.0 重量% である。溶液の粘度は 22000 cP である。得られたブタジエン・ステロール共重合体は下記分析データを有する：

ムーニー粘度 (ML-4)	7.6
ステロール含有率	1.2%
ブタジエン含有率	8.8%

グル含有率	2 %
ブタジエン単位の立体構造：	
トランス-1, 4成分	3.6 %
シス-1, 4成分	2.8 %
ビニル基(1, 2成分)	2.4 %
プロピクスチロール含有率	3.2 %
b) a) により製造された混合液 1.35 kg を "スプラトーン"型乳化機を使用し、高分子ナトリウムポリアクリレート〔商品名ブレックス(PLEX) 5367 F〕3.12 g を ラウリルアミン-オキシエチレート(一般式において $X+Y=1.2$) の存在において水 1.24 kg 中で乳化混入する。乳化工程中、pH 値を 1.0 % 耐性ソーダ溶液 500 ml の添加に より 1.22 に調節する。	
c) ヘンシエルミキサー中で、油状可塑剤を含 有するカーボンブラックを下記の方法で得る。 内容 3.0 g のヘンシエルミキサーに、壁温 20 ~ 50 °C で、HAF カーボンブラック〔 商品名コラクス(COBAX) 9〕3 kg を満	

水エマルジョン 6.0 kg と混合すると安定な混
合液が生じる。この混合液を操作下に 1.6 時
間貯蔵する。

f) e) により製造せる混合液を、1.6 時間の
貯蔵時間後に、水 6.0 kg、1.0 % 耐性 5.1.2
kg を上り 2.6 kg ソーダ水ガラス溶液 3.4 kg
より成る、9.5 °C 加熱せる混合液中へポン
プで投入する。ゴムコンパウンドはゴム溶剤
ヘキサンの同時除去の下に微粒状で析出する
。水を分離し、水で後洗浄しつつ真空中 75 °C
で乾燥することにより、流動性粉末状の油状
可塑剤を有するゴム-カーボンブラックコ
ンパウンドを得る。

例 3 (比較実施例)

例 1 c) により製造せるポリブタジエン溶液 100
kg を、ナトリウムポリアクリレートを添加せず
に、"スプラトーン"型の乳化装置中で、ラウ
リルアミン-オキシエチレート(一般式におい
て $X+Y=1.2$) 6.00 g を含有する水 7.5
kg で 3.0 分間均質化する。分散工程中、pH 値

たす。回転数 1,600 r. p. m. を有するロー
ターの運転開始後 3 分間に、まず 6.0 ~ 8.0 °C
に予熱せる、高ハロゲン族物質含有率を有する
油状可塑剤〔商品名ナフトレン(NAFTOLBN
) M.V.〕を、細孔を備えた人は孔を通して噴
霧混入する。油状物添加の終了後、分配を完
全にするため、ローターをさらに 2 分間回転
させる。5 分間の總混合時間の後でカーボン
ブラック-可塑剤-油状物の混合物は、カー
ボンブラック特有の粉塵を有しない微細な
粉塵で存在し、流動性の粉塵および均勻なる
焼けの傾向も示さない。

d) このカーボンブラック-油状可塑剤混合物
4.0 5 kg を、ウルトラ-タラクス型 (Type
Ultra-Turrax) の乳化装置を使用し、
ラウリルアミン-オキシエチレート(一般式
において $X+Y=1.2$) 7.65 g の存在に
おいて水 4.6.2 L 中に分散する。

e) このカーボンブラック-油状可塑剤分散液
を、b) により製造せる、ゴム溶液の安定な

は有性ソーダ溶液の添加により 1.20 に調節す
る。乳化装置の停止後、水エマルジョンは破壊
し、ゴム溶液と水に分離する。安定なエマルジ
ョンは得られない。

例 4 (比較実施例)

例 2 により製造せる、ブタジエン-スチロー
ル共重合体の溶液で、ナトリウムポリアクリレ
ートの添加を除いて例 2 d) に記載せるように
乳化工程を施す。安定なエマルジョンは得ら
れない。乳化装置の停止後に、この系は破壊し
、ゴム溶液と水に分離する。

例 5

a) ブタジエンを、ヘキサン中で触媒としての
Li-アルチルを使用して溶液重合することによ
り得られた、ビニル基成分 3.5 % およびムー
ニー粘度 9.3 を有するポリブタジエンの 1.0
kg 溶液 3.0 kg を、"スプラトーン"型乳化裝
置を使用し、ラウリルアミン-オキシエチレ
ート(一般式において $X+Y=1.2$) 180
g の存在において水 2.9.8.2 L 中に混入乳化

する。pH 値は乳化工程中 1.0 が苛性ソーダ溶液で 1.1.3 に調節する。生じる安定なエマルジョンへ高分子ナトリウムポリアクリレート〔商品名ブレックス (PLEX) 5367P〕の 1% 水溶液を搅拌混入する。

b) 例 2 c) ににより製造せるカーボンブラック - 油状可塑剂混合物 4.05kg を、" ウルトラ - ラックス " 逆乳化装置を使用し、ラクリルアミン - オキシエチレート (一般式において $X + Y = 1.2$) 1.2 1.5% の存在において水 1.6.2 と中に分散させる。得られた分散液を、例 5 a) により得られたゴム溶液の水エマルジョンと混合する。

c) 上記の例 5 a) および 5 b) ににより製造せる分散液を合せることにより、安定な、搅拌下で貯蔵可能な均質混合液を得る。

d) 上記の例 5 c) により製造せる、高分子ナトリウムポリアクリレート〔商品名ブレックス (PLEX) 5367P〕により安定化された偏乳液を、水 50kg、2.6% ソーダ水ガラ

ス溶液 24.3kg および 1.0% 水酸化ナトリウムにより成る 9.5% の热水沈殿液へポンプで送入する。ゴムコンパウンドがヘキサンの蒸発下に微粒状で沈殿する。水との分離と乾燥により、油状可塑剂を含有する分立状ゴム - カーボンブラックコンパウンドを得る。

例 6 (比較実験)

例 5 a) ににより製造せる、ポリブタジエンと水より成るエマルジョンは、例 5 b) により得られたカーボンブラック分散液と合する前に、ナトリウムポリアクリレートで安定化しない。ポリアクリレート不含のエマルジョンとカーボンブラック - 油状可塑剂混合物の分散液とにより成る混合液は不安定である。1 分後に濃稠化過程がはじまる。混合液はクリーム状となり、かつ 3 分以内にゴム溶液を分離する。

以下に本発明の実施態様を列記する。

(1) 基本質高分子水溶性コロイドが、100000 ~ 2000000 の間、有利に 250000 ~ 1500000 の間の分子量を有する高分子

ナトリウムポリアクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲記載の方法。

(2) 高分子ナトリウムポリアクリレートを、ゴム溶液に対し 0.001 ~ 0.5 重量%、有利に 0.005 ~ 0.1 重量% の量で使用することと特徴とする特許請求の範囲および上記 1 項記載の方法。

(3) 4.0 ~ 400000 cP の粘度を有するゴム溶液を使用することと特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 2 項記載の方法。

(4) 2.5% までの油体物質含量を有するゴム溶液を使用することと特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 3 項記載の方法。

(5) ゴムとして、リチウム重合により得られた、ビニル基成分 8 ~ 50% を有するポリブタジエンを使用することと特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 4 項記載の方法。

(6) ポリブタジエンが、断熱的リチウム重合により得られ、かつビニル基成分 25 ~ 50% を有するごとと特徴とする特許請求の範囲

および上記 1 ~ 5 項記載の方法。

(7) ゴムとして、重合触媒としてリチウムの存在において製造せる、ブタジエンとステロール最高 6.0 重量% との共重合体であつてブタジエン 8 ~ 30% が 1,2- 位に結合されているものを使用することと特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 4 項記載の方法。

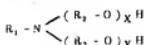
(8) 共重合体はブタジエンとステロールとの断熱重合により得られ、かつ共重合体に含有されるポリブタジエンはビニル基成分 8 ~ 30% を有することと特徴とする上記 7 項記載の方法。

(9) ゴムとして、触媒としてリチウムの存在において製造せる、ブタジエンとステロール最高 6.0 重量% とのブロム共重合体であつて、それに含有されているポリブタジエンがビニル基成分 8 ~ 30% を有するものを使用することと特徴とする上記 8 項記載の方法。

(10) ゴム溶液がブタジエンとステロール最高 40 重量% との統計的リチウム - 共重合体を含有

し、該共合体においてブタジエン8~30%が1,2-位で結合されていることを特徴とする上記9項記載の方法。

(11) 乳化剤として式：



[式中 R₁ は C 原子数 1~20、有利に C - 原子数 12~18 を有するアルキル - およびアルケニル基、R₂ および R₃ はエチレン - またはプロピレン基、および X および Y は 1~80 の間の、有利に 6~20 の整数を表わす] のアルキルアミン - オキシアルキレートを使用することを特徴とする特許請求の範囲および上記 1~10 項記載の方法。

5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
() 描画	通
(2) 委任状	1 通
(3) 優先権証明書	1 通
() 出願書類請求書	通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国マール・ノイマルクシティーラーゼ 4
氏名 カール・ヘインツ・ノルトジーク

(2) 代理人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之原 303番地の8
中小企業会館 301 号室
氏名 井藤士 ラインハルト・アインゼル

代理人 井藤士 ローランド・ゾンデルホフ
(ほか 1 名)